

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-506832

(P2003-506832A)

(43) 公表日 平成15年2月18日 (2003.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート (参考)
H 0 1 M 4/46		H 0 1 M 4/46	5 H 0 1 7
4/02		4/02	C 5 H 0 2 4
			D 5 H 0 2 9
4/06		4/06	K 5 H 0 5 0
			W
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-514499 (P2001-514499)
 (86) (22) 出願日 平成12年7月27日 (2000.7.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年1月29日 (2002.1.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP00/07221
 (87) 国際公開番号 WO01/009972
 (87) 国際公開日 平成13年2月8日 (2001.2.8)
 (31) 優先権主張番号 PD99A000179
 (32) 優先日 平成11年7月29日 (1999.7.29)
 (33) 優先権主張国 イタリア (IT)

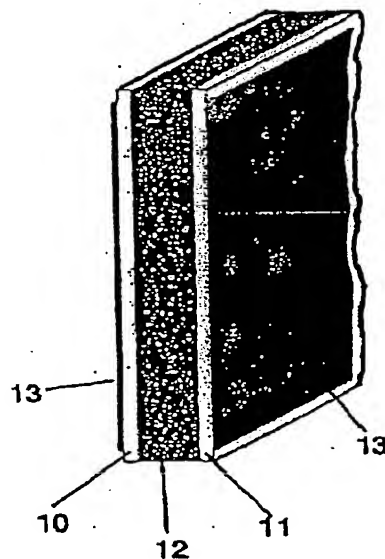
(71) 出願人 ユニヴァーシタ デグリ ステューディ
 ディ バドヴァ
 イタリア国、35122 バドヴァ、ヴィア
 エイト フェブツライオ 1848、2番地
 (72) 発明者 ディ・ノト・ヴィト
 イタリア国、35135 アレチチエロ、ヴィ
 ア クエリニ、40
 (72) 発明者 ファウリ・マウリツィオ
 イタリア国、35010 ヴィゴンザ、ヴィア
 モンテ パスピオ、19
 (74) 代理人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムベースの再充電不可の一次電池および再充電可能な二次電池

(57) 【要約】

ここに記述される電池類は、少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、および少なくとも1種の電解質、および電流コレクタ類から構成される型式のものであり、少なくとも前記アノードはマグネシウムを基部とし、必要に応じて前記カソードと前記電解質にはマグネシウムが含まれる。前記電池類の組み立てには、個々のコンポーネント類の調製、前記マグネシウムを基部とするアノードを前記カソードの間に電解質の薄膜層を内挿することが含まれる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、アノード-カソード間に配置された少なくとも一種の電解質、および電流コレクタ類から成る型式の一次（再充電不可の）電池および二次（再充電可能な）電池であって、少なくとも前記アノードにマグネシウムが含まれることを特徴とする前記電池。

【請求項2】 前記カソードにもマグネシウムが含まれる、請求項1に記載の電池。

【請求項3】 前記電解質にもマグネシウムが含まれる、請求項1に記載の電池。

【請求項4】 前記アノードは、各種の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウムから成り、必要に応じて金属マグネシウムと組み合わせたマグネシウムから成る、請求項1に記載の電池。

【請求項5】 前記アノードは金属マグネシウムの形態をとるマグネシウムから成る、請求項4に記載の電池。

【請求項6】 前記金属マグネシウムは積層されている、請求項5に記載の電池。

【請求項7】 前記金属マグネシウムは焼結されている、請求項5に記載の電池。

【請求項8】 前記アノードは、高導電性有機または無機材料の基質上のマグネシウムから成る、請求項4に記載の電池。

【請求項9】 前記高導電性無機基質材料は、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される、請求項8に記載の電池。

【請求項10】 前記高導電性無機または有機基質材料は、炭素繊維および炭素繊維織物、グラファイトまたはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される、請求項8に記載の電池。

【請求項11】 前記アノードは、高導電性有機または無機材料類中に介在するか包埋されているマグネシウムから成り、前記材料類はそれ自身のマトリックスの中に還元次元類のマグネシウム結晶類またはマグネシウム単結晶類をその

中に介在させるかその中に包埋している、請求項4に記載の電池。

【請求項12】 前記層間または包埋無機材料類は、非金属化合物類と同様に、遷移金属類、アルカリ金属類、およびアルカリ土類金属類の酸化物類、硫化物類、リン酸塩類またはリン化物類から成る群より選択される、請求項11に記載の電池。

【請求項13】 前記層間または包埋有機材料類は、高度の結晶構造または不規則な構造を有する炭素の基部を具備する、請求項11に記載の電池。

【請求項14】 前記層間または包埋有機材料類は、炭素ベースの重合体類である、請求項11に記載の電池。

【請求項15】 前記アノードは、酸素ガス、過酸化水素、または有機過酸化物類から成る群より選択される、酸化剤類を用いて酸化される、請求項4～14のいずれかに記載の電池。

【請求項16】 前記アノードは、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシラン類、トリアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシジルコニウムまたはマグネシウムジアルコキサイドから成る群より選択される、アルコキサイド類を用いる処理により安定化する、請求項4～15のいずれかに記載の電池。

【請求項17】 前記カソードは、酸化状態が2'であるマグネシウム類から成る、請求項2に記載の電池。

【請求項18】 前記カソードは、高導電性有機または無機材料類の基質上のマグネシウムから成る、請求項17に記載の電池。

【請求項19】 前記高導電性無機基質材料類は、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される、請求項18に記載の電池。

【請求項20】 前記高導電性無機または有機基質材料類は、炭素繊維および炭素繊維織物類、グラファイトまたはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される、請求項18に記載の電池。

【請求項21】 前記カソードは、マグネシウムを介在させるか包埋する有機または無機材料類中のマグネシウムから成る、請求項17に記載の電池。

【請求項22】 前記層間または包埋無機材料類は、非金属化合物類と同様に、遷移金属類、アルカリ金属類、およびアルカリ土類金属類の酸化物類、硫化

物類、リン酸塩類またはリン化合物類から成る群より選択される、請求項21に記載の電池。

【請求項23】 前記層間または包埋無機または有機材料類は、高度の結晶構造または不規則な構造を有する炭素の基部を具備する、請求項21に記載の電池。

【請求項24】 前記層間または包埋有機材料類は、炭素ベースの重合体類である、請求項21に記載の電池。

【請求項25】 前記カソードは、本来の場所において、酸素ガス、過酸化水素または有機過氧化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて酸化される、請求項17～24のいずれかに記載の電池。

【請求項26】 前記カソードは、酸素ガス、過酸化水素または有機過氧化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて部分酸化された電気化学的活性材料を用いて調製される、請求項17～24のいずれかに記載の電池。

【請求項27】 前記電解質は、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができ、かつマグネシウムイオン種を溶媒和することができる溶媒中において、前記イオン種のいずれかから成る、請求項3に記載の電池。

【請求項28】 前記電解質は、マグネシウムイオン種として、 500 kcal/mol より低い格子エネルギーを有するマグネシウム塩類または錯体類から成る、請求項27に記載の電池。

【請求項29】 前記電解質は、マグネシウムイオン種として、一般式 $\text{Mg}(\text{R})_x\text{X}_{2-x}$ 、 $(0 \leq x \leq 2)$ のマグネシウム塩類または錯体類から成り、その式においてRはC₁～C₇鎖を有するアルキル類から成る群より選択され、また、Xはハロゲン化物類、 ClO_4^- 、 $(\text{CF}_3)_3\text{SO}_3^-$ 、 $(0 \leq x \leq 2)$ 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} またはδ形塩化物類から成る群より選択される、請求項27に記載の電池。

【請求項30】 前記溶媒は、O、N、SおよびCを含有する、極性基を具備するいずれかの液体材料であり、その材料は前記マグネシウム塩類または錯体類に配位結合するかまたはそれらを解離させる、請求項27に記載の電池。

【請求項31】 前記溶媒は、エーテル類、アルコール類、ジアルコール類

、およびエステル類から成る群より選択される、請求項30に記載の電池。

【請求項32】 前記溶媒は、アミン類およびアミド類から成る群より選択される、請求項30に記載の電池。

【請求項33】 前記溶媒は、チオエーテル類、チオアルコール類、およびチオエステル類から成る群より選択される、請求項30に記載の電池。

【請求項34】 前記溶媒は、アルキルカーボネート類およびアルキルチオカーボネート類から成る群より選択される、請求項30に記載の電池。

【請求項35】 前記高分子溶媒は、重合体類及び／又は異なる分子量を有し、かつポリアルキレンオキサイド類、ポリアルキレングリコール類、ポリカーボネート類、ポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテートおよびそれらの誘導体類から構成される重合体類及び／または共重合体類から成る群より選択され、そこにおいてその鎖類中の少なくとも一つの原子は、酸素、窒素、珪素および燐から成る群より選択される、少なくとも一つのヘテロ原子により置換されている、請求項27に記載の電池。

【請求項36】 前記高分子溶媒は、請求項35の重合体類または共重合体類を用いて機能性が付与された、ポリフォスファゼン重合体類から成る群より選択される、請求項27に記載の電池。

【請求項37】 前記異なる分子量を有するポリアルキレンオキサイド類は、ポリメチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、またはポリプロピレンオキサイドおよびそれらの共重合体類から成る群より選択される、請求項35に記載の電池。

【請求項38】 前記異なる分子量を有するポリアルキレングリコール類は、ポリメチレングリコール類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、それらの共重合体類および機能性が付与されたそれらの誘導体類から成る群より選択される、請求項35に記載の電池。

【請求項39】 前記異なる分子量を有するポリカーボネート類は、ポリメチレンカーボネート類、ポリエチレンカーボネート類、またはポリプロピレンカーボネート類およびそれらの共重合体類から成る群より選択される、請求項35に記載の電池。

【請求項40】 前記異なる分子量を有するポリアルキルシロキサン類は、ポリメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン、またはポリプロピルシロキサンおよびそれらの共重合体類から成る群より選択される、請求項35に記載の電池。

【請求項41】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレンオキサイド類とポリアルキレングリコール類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項42】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレンオキサイド類とポリカーボネート類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項43】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレンオキサイド類とポリアルキルシロキサン類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項44】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレンオキサイド類とポリエチレンジアミノテトラアセテートとの共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項45】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレングリコール類とポリカーボネート類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項46】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレングリコール類とポリアルキルシロキサン類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項47】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキレングリコール類とポリエチレンジアミノテトラアセテートとの共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項48】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリカーボネート類とポリアルキルシロキサン類との共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項49】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリカーボネー

ト類とポリエチレンジアミノテトラアセテートとの共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項50】 前記異なる分子量を有する共重合体類は、ポリアルキルシロキサン類とポリエチレンジアミノテトラアセテートとの共重合体類である、請求項35に記載の電池。

【請求項51】 前記異なる分子量を有する重合体類及び／又は共重合体類は、マグネシウム塩類または錯体類に化学結合するかまたはそれらに配位結合する基を用いて機能性を付与したものである、請求項35～50のいずれかに記載の電池。

【請求項52】 前記電解質は酸性化されている、請求項35～51のいずれかに記載の電池。

【請求項53】 前記電解質は、亜リン酸、ポリリン酸塩類、 P_2O_5 、またはオルトリン酸の基部を有する化合物を用いて酸性化されている、請求項52に記載の電池。

【請求項54】 前記電解質はアルカリ性化されている、請求項35～51のいずれかに記載の電池。

【請求項55】 前記電解質は、アミン類およびアンモニアのような窒素の基部を有する化合物類、または硫黄もしくは磷の塩基性誘導体類を用いてアルカリ性化されている、請求項54に記載の電池。

【請求項56】 前記電流コレクタは、 $100\text{hm}\cdot\text{m}$ を越えない抵抗率を有する、金属または非金属から構成される、請求項1に記載の電池。

【請求項57】 前記金属電流コレクタは、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される、請求項56に記載の電池。

【請求項58】 前記非金属電流コレクタは炭素または炭素繊維織物類から構成される、請求項56に記載の電池。

【請求項59】 イオン透過性の、高誘電特性を有する無機または有機材料類から構成されるスペーサ類から成る、請求項1、2または3に記載の電池。

【請求項60】 前記スペーサ類はセルロース、ガラス繊維織物類、および有機膜類から成る群より選択される、請求項59に記載の電池。

【請求項 6 1】 前記スパーサ類の処理により、その表面上に存在する極性基がすべて除去されている、請求項 5 9 または 6 0 に記載の電池。

【請求項 6 2】 マグネシウムイオン種として δ 形塩化マグネシウムを前記電解質用に使用する方法。

【請求項 6 3】 マグネシウムカチオンを発生する種としてグリニャールマグネシウムを前記電解質用に使用する方法。

【請求項 6 4】 アノードは、種々の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属 Mg と結合されているマグネシウムから成り、前記アノードは、高導電性無機または有機材料類の基質上に、金属マグネシウムそれ自体、またはその他のマグネシウムの基部を有すること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機材料類に特徴を有するアノードの調製、および必要に応じて

カソードは、酸化状態 2^{+} にあり、高導電性無機または有機材料類の基質を有するマグネシウム種から成ること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機材料類に特徴を有するカソードの調製、及び／又は

電解質は、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができるかまたは前記種を溶媒和することができる溶媒類中において、マグネシウムイオン種のいずれかから成ることを特徴とする電解質の調製、

のステップが想定されることを特徴とする、請求項 1 に記載の電池の製造方法。

【請求項 6 5】 前記アノードは積層マグネシウムから構成される、請求項 6 4 に記載の電池の製造方法。

【請求項 6 6】 前記アノードは焼結マグネシウムから構成される、請求項 6 4 に記載の電池の製造方法。

【請求項 6 7】 基質上にマグネシウム基部を有する前記アノードは、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される無機材料類上において、前記マグネシウムの化学的もしくは熱的ペーパデポジッション、または電氣的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより調製される、請求項 6 4 に記載の電池の製造方法。

【請求項68】 基質上にマグネシウム基部を有する前記アノードは、炭素繊維、炭素繊維織物類、グラファイト、またはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択された、無機または有機材料類上において、前記マグネシウムの化学的もしくは熱的ペーパデポジッション、または電氣的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項69】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、(i) 構造秩序が完全に無秩序になるまですりつぶされた層間または包埋材料と、1～3時間の期間、100～400℃の温度まで昇温された、マグネシウムカーボネート類または酸化物類との混合物を均質化およびペレット化すること、(ii) 次に、不活性雰囲気中で800～1200℃の温度まで加熱すること、(iii) および最後に真空条件下にこの温度を1～5日の期間保持すること、により調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項70】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、またはテトラヒドロフランのような、溶媒の溶媒鑄込みにより調製され、前記溶媒は、均質な状態で、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルアミドまたはポリアクリロニトリル、または類似の重合体類から成る群より選択される重合体類と、選択され、予め完全に均質な状態になるまでマグネシウムで増量された層間または包埋材料との混合物を含有する、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項71】 マグネシウムをその中に介在させるかその中に包埋するための層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、前記選択された層間または包埋材料中に前記マグネシウムをプラズマスプレイするかまたはスパッタリングすることにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項72】 前記アノードは、酸素ガス、過酸化水素または有機過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて酸化される、請求項65～71のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項73】 前記アノードは、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシジルコニウム、またはマグネシウムジアルコキシドから成る群より選択されるアルコキサイド類を用いる処理により安定化する、請求項65～72のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項74】 基質上にマグネシウム基部を有する前記カソードは、金属類、酸化物類、合金類、またはそれらの織物類から成る群より選択される無機材料類上において、前記マグネシウムを化学的もしくは熱的ベーパデポジッション、または電気的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより処理して調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項75】 基質上にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、炭素繊維、炭素繊維織物類、グラファイト、またはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される無機または有機材料類上において、前記マグネシウムの化学的もしくは熱的ベーパデポジッション、または電気的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより処理して調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項76】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、(i) 構造秩序が完全に無秩序になるまですりつぶされた層間または包埋材料と、1～3時間の期間、100～400℃の温度まで昇温されたマグネシウムカーボネート類または酸化物類との混合物を均質化およびペレット化すること、(ii) 次に、不活性雰囲気中で800～1200℃の温度まで加熱すること、(iii) および最後に真空条件下にこの温度を1～5日の期間保持すること、により調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項77】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、ベンゼン、トルエン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、またはテトラヒドロフランのような、溶媒の溶媒鑄込みにより調製され、前記溶媒は、均質な状態で、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルアミドまたはポリアクリロニトリル、または類似の重合体類から成る群より選択される重合体類と、予め完全に均質な状態になるまでマグネシウムで増量され

た層間または包埋材料との混合物を含有する、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項78】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有するカソードは、前記選択された層間または包埋材料中に前記マグネシウムをプラズマスプレイするかまたはスパッタリングすることにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項79】 前記カソードの前記マグネシウムは、酸素ガス、過酸化水素または過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて本来の場所において酸化される、請求項74～78のいずれかの方法に記載の電池の製造方法。

【請求項80】 前記カソードは、酸素ガス、過酸化水素または過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて予め部分酸化された電気化学的活性材料類を用いて調製される、請求項74～78のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項81】 前記電解質は、前記液状溶媒または熔融重合体中において前記マグネシウム塩または錯体を直接的に溶解させることにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項82】 前記電解質は、前記重合体および前記マグネシウム塩または錯体の前記普通溶媒の溶媒鑄込みにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項83】 前記電解質は、少なくとも1種の単量体類中に前記マグネシウム塩または錯体を溶解させ、および続いて重合させることにより調製される、請求項64に記載の電池の製造方法。

【請求項84】 少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、少なくとも1種の電解質、電流コレクタ類、および必要に応じて誘電スペーサ類は互いに接触配置され、室温～約150℃の温度で、アノードとカソード間に前記電解質が配置される、前記した請求項類のいずれかに記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、一次（すなわち、再充電不可の）電池類および二次（すなわち、再充電可能な）電池類の製造方法と同様に、これらの電池類そのものに関し、その電池類において、少なくともそのアノードにマグネシウムが含まれ、また、必要に応じてその電解質とカソードにマグネシウムが含まれる。

【0002】

(背景技術)

周知のとおり、近年起こったデジタルエレクトロニクスの、膨大で急速な発達により、コンピュータ類、セル電話類、ビデオカメラ類などの、新しいポータブルデバイス類が多数作り出されるようになった。これらのデバイス類にはほぼ例外なく単一テクノロジーに従って作られた蓄電池類、例えばニッケル-カドミウム（Ni-Cd）電池類が付帯している。

【0003】

これらのデバイス類を長期にわたって自動操作することの必要性と同様に、たえずより小さくかつより軽いポータブルデバイス類を製造することの必要性に応じて、公立研究機関類と同様に、そのセクターで操業する多数の私企業類は、前記した要件類を満たすことができる新テクノロジー類の開発に向けて研究を行うように仕向けられた。

【0004】

80年代の終わりと90年代の始めに、2種類の新型の電池類が市場に出現した：ニッケル-金属水素化物（Ni-MH）電池類およびリチウム-イオン（Li-ion）電池類。

【0005】

ちょうど数年以内に、これらのテクノロジー類を用いて製造された電池類の性能は相当改善され、これらの電池類の性能は今日ではニッケル-カドミウム電池類の性能を凌駕するほどになった。

【0006】

これらの新テクノロジー類を用いて製造される電池類の別の利点は、カドミウムが存在しないことである。このカドミウムは、金属であるがゆえに、環境に対して極めて深刻かつ有害な影響を及ぼすものである。

【 0 0 0 7 】

周知のとおり、リチウムイオン電池類は、エネルギーから見て、すでに最も将来性のあるものであるが、それらの生産コストは比較的高い。しかしながらこれらシステム類の1サイクル当たりのコストを考慮すれば、より経済的なニッケル-カドミウム電池類に比べて競争できるようになると言ってもよい。技術の特徴類、環境への影響、および1サイクル当たりのコストに基づいて、世界市場でリチウムイオンシステムの大きな成長が期待される。

【 0 0 0 8 】

他方、ニッケル-カドミウム電池類が現在の生産水準を維持しそうにないと評価されながら、ニッケル-金属水素化物電池類はより緩やかな成長が見込まれる。

【 0 0 0 9 】

リチウムイオン電池類のセクターにおいて国際的には大方の生産の集約が予測されており、それらはリチウムシステム類の発展である。

【 0 0 1 0 】

一次リチウム電池類は、広く計算器類、掛け時計類および携帯用時計類、心臓電池類などに用いられており、リチウムアノードおよび遷移金属酸化物（例えば、 MnO_2 ）のカソードからできている。リチウムアノードにより供給される高い電気化学的ポテンシャルのおかげで、これらの電池類から高いセル電圧類および続いて高いエネルギー密度類が得られる。

【 0 0 1 1 】

しかしながらこれらのシステム類は不可逆であり、またはせいぜいたった数サイクルのために使用できるというものである。

【 0 0 1 2 】

リチウムを利用して二次電池類を作るというアイデアは、リチウム-ポリマー (Li-polymer) 技術として知られる第一テクノロジーに結実した。しかしながら

この方法は、アノードを作るために金属リチウムを利用するものであり、可逆性の点で言えば、極めて困難な問題類を呈している。事実、再充電期間中に、前記アノードの表面に樹脂石模様のあるデポジット類(deposits)が形成する。そのデポジット類は、前記リチウムと前記有機重合体電解質との反応生成物であり、この型式の電池を早期劣化させる原因である。

【 0 0 1 3 】

せいぜいこの型式のシステム類を用いて得られるサイクル数がちょうど数ダースまたは数百ダースに達するだけである。

【 0 0 1 4 】

一方、重合体電解質に対するリチウムの反応性は、電池自体の操作期間において安全に係わる重大な問題類の引き金ともなる。

【 0 0 1 5 】

これらのデバイス類を開発する次のステップは、いわゆるリチウムイオンまたはロッキングチェア(rocking-chair)テクノロジーの導入のステップであり、そのテクノロジーは、挿入反応を介してその構造内に Li^+ を介在させることのできる複合体材料類を用いてそのリチウムを置換することにより、リチウムアノード上での樹脂状結晶類の形成の問題を解決しようとする溶液類に基づくものである。

【 0 0 1 6 】

近年、介在特性類を有する、炭素ベースのアノード類を製造することができるようになった。(ターボスタチックな(turbostatic)または石墨化可能な)規則的な構造または(天然または合成グラファイトの)高い結晶構造を有する、ある種の炭素類は、可逆的な方法において、それらの層類中に Li^+ を介在させ、その結果として、 Li_xC_6 型式の錯体類を生み出すことができる。

【 0 0 1 7 】

他のリチウムイオン電池類には、層間チタニウムジスルフィドベースの(Li_xTiS_2)アノードが装備される。後者は炭素電極のアノードに類似する挙動を有する。

【 0 0 1 8 】

その代わりに、通常、カソードはリチウムおよび遷移金属類の酸化物類を用いて作られる。なかでも現在に至るまで最も広く使用されているのはリチウムコバルテート(cobaltate) (LiCoO_2) であり、そのものはコスト、利用性、および毒性を理由として、リチウムニケレート(nickelate) (LiNiO_2) またはリチウムマンガン酸塩 (LiMnO_4) により置き換えられる傾向にある。

【0019】

ロッキングチェア(rocking-chair)テクノロジーを用いて達成できるサイクル数は1000におよぶ。

【0020】

これらのシステム類では、通常、電解質は溶媒特性類を有する有機重合体から構成され、その重合体は特殊なリチウム塩類(例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 等)をドーピング(doped)するとイオン導電性になる。

【0021】

前記した技術的進歩類のおかげで、この要素(element)の反応性が高いという理由から、リチウムの使用に絡む諸問題、および特にアノード上の樹脂状結晶類の形成に絡む主要な問題が解決されそうであるという事実にもかかわらず、これらの問題類に対する完全な回答に係わる研究はすでになんかなり進んでいる。すでに言及した、公知の安全問題類と同様に、リチウムの高反応性の問題および可逆性の問題は今もなお未解決であり、他方、樹脂状結晶類の形成の問題は完全には解決されていない。

【0022】

マグネシウムはこれらの問題類を克服するために使用できる要素(element)となりうるし、特にリチウム置換剤として使用できよう。

【0023】

文献において報告されているように、ファーリントン(Farrington)やチャーン(Cherng)のような多くの研究者達は、マグネシウム電池類の予測される開発のために、マグネシウムベースの重合体電解質システム類を開発しようとしたが、それはいくらか内容の乏しい結果に終わった。得られた重合体電解質類では、事実、室温において、一次及び／又は二次電池類を製造するためには極めて高すぎる

導電性（例えば 10^{-6} siemens/cm より低い導電性）を示した。

【 0 0 2 4 】

米国特許第 4 4 , 5 7 5 号では、モールトン(Moulton)は、手順を特定することなく、特にアノード、カソードおよび重合体電解質の作り方を特定することなく、マグネシウム電池類を作る可能性を示唆している。マグネシウム塩類をドーピングした重合体電解質類が引用されている。電池類を作るためには、その抵抗値を 10^5 ohm · cm より下げることが必要であるにもかかわらず、試験に際して、室温で 10^7 ohm · cm より高い抵抗値を示している。

【 0 0 2 5 】

本発明の主要な課題は、リチウムベースの電池類に典型的な反応性および可逆性の問題類を克服する、一次（再充電不可の）電池類及び／又は二次（充電可能な）電池類の開発に成功することにある。

【 0 0 2 6 】

前記課題の枠組みにおいて、引き続き主要な課題は、生産コストの削減に結びつく、高レベルの技術特徴類を具備した電池類を開発することにある。

【 0 0 2 7 】

別の重要な課題は、小型で軽量の電池類を開発することにある。

【 0 0 2 8 】

更に別の課題は、ポータブルデジタル電子装置用に使用するのに適した電池類を開発することにある。

【 0 0 2 9 】

またの重要な課題は、環境への影響をほとんどすべて取り除くことを達成することにある。

【 0 0 3 0 】

（発明の概要）

これらのおよび他の課題類は、後続する個所においてより明らかになるが、一次（再充電不可の）電池類及び／又は二次（充電可能な）電池類により達成される。その電池類は、本発明の課題、つまり少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、少なくとも1種の電解質および電流コレクタ類から成る型式

の課題を形成する。これらの電池類の特徴は、少なくとも一つのアノードおよび必要に応じて電解質にマグネシウムが含まれることにある。本発明の課題を形成する電池類のカソードにも必要に応じてマグネシウムが混入してもよい。

【 0 0 3 1 】

本発明に含まれるアノードの特徴は、種々の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属マグネシウムと結合したマグネシウムを使用することにある。また、その電解質、マグネシウムを含むことがある電解質の特徴は、重合体溶媒類を含めて、溶媒類中におけるマグネシウムイオン種から構成されることにある。その溶媒類は良好なイオン導電性を有する電解質類を製造し、また前記イオン種の溶媒和を可能にするものである。

【 0 0 3 2 】

前記カソードにマグネシウムが含まれるとき、それは酸化状態 2^{+} のマグネシウム種であり、その種は高導電性有機または無機材料類の基質(substrate)を含んでいてもよいし、高導電性有機または無機材料類中に介在させるか包埋したものでもよい。

【 0 0 3 3 】

少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、アノードとカソードの間に設けられた少なくとも1種の電解質および電気結合コレクタ類から成る型式の、前記一次電池および二次電池を製造するための方法は、本発明の別の課題を構成している。前記電池類の特徴は、少なくとも前記アノードおよび必要に応じて前記電解質と前記カソードにマグネシウムが含まれることにある。

【 0 0 3 4 】

本発明の更に別の課題は、前記電解質を製造するための、 δ 形塩化マグネシウムという塩類を使用すること、および前記電解質のためのマグネシウムカチオン類を発生させる種(species)としてグリニャールマグネシウムを使用することにある。

【 0 0 3 5 】

更に別の特徴類および利点類は、本発明の、後続する、詳細な記述からより明瞭に現れよう。その一つの実施態様は、その添付図において単に非限定例を提供

する課題をもって示されている。

【 0 0 3 6 】

(発 明 の 詳 細 な 記 述)

前記した試み類が前途有望な結果類に到達し損ねたという事実にもかかわらず、本発明者等の手で、今や驚くべき事実、つまりマグネシウムは、一次電池類および二次電池類を製作するのにうまく利用できる要素(element)であることが発見された。

【 0 0 3 7 】

詳細かつ広範な研究に基づいて、事実、本発明者等の手で発見されたことは、本発明の課題類を求めて、例えば、現存し、使用されまたは知られているリチウム電池類の技術性能を凌駕しないまでも、引けを取らない技術性能を具備した一次電池類および二次電池類を得るために、前記図に触れており、本発明の課題類を構成する電池類は、少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、アノードとカソードの間に設けられた少なくとも1種の電解質、および電流コレクタ類から成る型式の一次電池類および二次電池類であろうということである。前記電池類の特徴は、少なくとも前記アノードおよび必要に応じて前記電解質にマグネシウムが含まれるということである。

【 0 0 3 8 】

本発明の課題を構成する電池類においても、前記カソードには必要に応じてマグネシウムが混入していてもよい。

【 0 0 3 9 】

前記電解質または前記カソードにマグネシウムが含まれないとき、それは従来型の電解質またはカソードであり、それゆえに公知であり、その結果としてここではさらに記述することはない。

【 0 0 4 0 】

本発明の課題を構成する、前記一次電池類および二次電池類は、さらには前記図に示されていない、予想される誘電スペーサ類から構成されていてもよい。

【 0 0 4 1 】

特に、本発明に従った電池類は、下記のものから製作してもよい：

— アノード10は、各種の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属マグネシウムと結合しているマグネシウムから構成される。

【0042】

前記アノードにおいて、前記マグネシウムはそのまま含まれていてもよいし、または高導電性無機または有機材料類の基質を有していてもよく、またはそれら自身のマトリックス類の中に介在させるか包埋して、還元次元法類(reduced dimensions)のマグネシウム結晶類またはマグネシウム単結晶類を貧食する(englobing)ことができる、高導電性無機または有機材料類の基質を有していてもよい。

【0043】

特に前記アノード10は金属マグネシウムだけから構成されていてもよく、この場合、前記マグネシウムは積層型または焼結型で使用してもよい。

【0044】

その代わりに、前記マグネシウムが高導電性材料類の基質を含むとき、これらの材料類は、例えば、アルミニウム、銅、およびその他の等価金属類、または酸化物類、合金類、これらから作られる織物類から成る群より選択される無機材料類であってよい。前記高導電性基質材料類は有機型であっても、重合体型であってもよい：後者の場合、その材料類は、炭素繊維織物類、グラファイト、またはグラファイトベースの複合体材料類、または本課題を達成するのに適した、その他の等価材料類から成る群より選択してよい。

【0045】

層間または包埋材料類がこのアノードのために使用されるとき、そのアノードは有機物であってもまたは無機物であってもよい。本発明の課題のために使用してよい層間または包埋材料類は、非金属化合物類と同様に、遷移金属化合物類、アルカリ金属化合物類、およびアルカリ土類化合物類である。それらのものは、タングステン酸化物類(W, O_x)、第二鉄酸化物類(Fe, O_x)、チタン硫化合物類(Ti, S_x)、コバルト酸化物類(Co, O_x)、ニッケル酸化物類(Ni, O_x)、マンガン酸化物類(Mn, O_x)、もしくはその他の等価化合物類などのような、酸化物類、硫化合物類、リン酸塩類もしくはリン化合物類、または介在特性類および

高い結晶構造もしくは不規則な構造を有する炭素ベースの材料類、もしくは等価材料類、またはそれら自身のマトリックス類の中に介在させるか包埋することによって、還元次元類のマグネシウム結晶類もしくはマグネシウム単結晶類を貧食する (englobing) ことができる、炭素ベースの重合体類もしくは等価重合体類のような、重合体型式材料、の中から選択される。

【 0 0 4 6 】

更に言えば、前記アノード 10 は、必要に応じて酸素ガスまたは過酸化水素のような過酸化物を用いて酸化してもよいし、または（例えば、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシシラン類、テトラアルコキシアリミニウム、テトラアルコキシジルコニウム、もしくはマグネシウムジアルコキサイド、もしくは等価化合物類のような）アルコキサイド類のごとき安定化剤類を用いて処理し、安定化してもよい。

【 0 0 4 7 】

ー カソード 11 の特徴は酸化状態 2⁺ のマグネシウム種を含むことにある。

前記カソードにマグネシウムが含まれるとき、後者であるマグネシウムは、重合体材料類を含めて、高導電性無機または有機材料類の基質を有してもよく、または前記マグネシウムは無機もしくは有機材料類に介在させたり包埋したりしてもよい。前記マグネシウムが基質を有するとき、および前記マグネシウムを介在させるか包埋するときに用いてよい材料類は、前記アノード用に言及した材料類と同一である。

【 0 0 4 8 】

この型式のカソードを用いて多孔質かつ導電性のマトリックス中に前記活性材料を分散させることができる。このような使用を通じて前記電池類の電気化学的特性類を改善する利点が得られる。

【 0 0 4 9 】

前記カソードも必要に応じて同様な酸化剤類を用いて酸化してよい。前記カソードの酸化は、前記アノードと同様に、本来の場所で行われ、また、前記アノードと違って、前記カソードの製造に続いて、製造に先立って部分酸化された、電気化学的活性材料類を用いて前記カソードを製造してよい。

【 0 0 5 0 】

前記カソード 1 1 にマグネシウムが含まれないとき、それは従来型のカソードであり、それ自体公知である。結果として、そのものはここでは更に記述されることがない。いずれにしてもこの場合、前記カソードには、還元または酸化型式で、適正な比率類において、金属混合物類を基部とする、電気化学的活性材料類が含まれる。この課題を追求して、従来技術から知られているように、もっぱらというわけではないが、酸化状態が $7' \sim 2'$ の範囲にあるマンガンおよびその他の等価金属類などの、遷移金属類を含む材料類を使用してよい。

【 0 0 5 1 】

— 電解質 1 2 の特徴は、そのものは、重合体溶媒類を含めて、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産し、かつ前記種 (species) を溶媒和することができる溶媒類中において、いずれかのマグネシウムイオン種から構成されることにある。

【 0 0 5 2 】

本発明に従った前記電解質は、マグネシウムイオン種として $0 \leq y \leq 2$ の条件下に一般式 $Mg(R)_x X_{2-y}$ であって、極めて低い電荷／容積比を有する、マグネシウム塩類または錯体類から構成される。

【 0 0 5 3 】

例えば、前記ラジカル R は、 $C_1 \sim C_7$ 鎖類を有するアルキル類から構成される群から選択してよく、一方、X は、ハロゲン化物類、 ClO_4^- 、 $0 \leq x \leq 2$ の条件下に $(CF_3)_3SO_3^-$ 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 、または δ 形塩化物類、またはその他の等価物類から成る群より選択してよい。

【 0 0 5 4 】

$0 \leq y \leq 2$ の条件下に一般式 $Mg(R)_x X_{2-y}$ の化合物類は、前記電解質をドーピング (doping) するために用いることができ、更に言えば、好ましくは、 500 kcal/mol より低い格子エネルギーを有する、マグネシウム塩類または錯体類であってよい。

【 0 0 5 5 】

前記電解質用に用いられる溶媒類は、各種の型式のものでよい。要求される必

須の特性は、溶媒類が良好なイオン伝導率を保持すること、および、いずれにしても、選択されたマグネシウム塩類またはマグネシウム錯体類を同時に溶媒和することである。それゆえに、その課題のためには前記溶媒類は液体溶媒類または固体状態もしくは粘性状態の溶媒であってよい。

【 0 0 5 6 】

液体溶媒類の場合、これらは、イオン性マグネシウム塩類もしくは錯体類に配位しこれを解離することができ、および酸素、窒素、硫黄および炭素を含む、極性基類を有する材料類から選択される。それゆえにこれらの溶媒類は、エーテル類、アルコール類、ジアルコール類、エステル類、アミン類およびアミド類、チオエーテル類、チオアルコール類、チオエステル類、アルキルカーボネート類およびアルキルチオカーボネート類、またはその他の等価物類の中から選択してよい。

【 0 0 5 7 】

前記電解質用溶媒が固体状であるかまたは粘性を示すとき、それは重合体型式のものであってよい。

【 0 0 5 8 】

異なる分子量を有する、同種のものの重合体類または共重合体類はすべてこの課題のために使用できる。これらはこの課題のためにふさわしいマグネシウム塩類または錯体類を溶媒和することができる。このような重合体類及び／又は共重合体類は、ポリアルキレンオキサイド類、ポリアルキレングリコール類、ポリカーボネート類、ポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテート、または異なる分子量を有し、その鎖類中において、酸素、窒素、珪素、および燐型式のヘテロ原子を有する、巨大分子枠組みの、等価重合体類もしくは共重合体類の中から選択してよい。

【 0 0 5 9 】

前記した共重合体類及び／又は共重合体類を用いて機能が付与されたポリフォスファゼン重合体類も同様にこの課題のために使用できる。

【 0 0 6 0 】

例を挙げると、ポリアルキレンオキサイド類の中には以下のものがある：ポリ

メチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドおよびその他のもの；ポリアルキレングリコール類の中には以下のものがある：ポリメチレングリコール類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類およびそれらのもののフッ素置換誘導体およびその他のもの；ポリカーボネート類の中には以下のものがある：ポリメチレンカーボネート類、ポリエチレンカーボネート類、およびポリプロピレンカーボネート類およびその他のもの；ポリアルキルシロキサン類の中には以下のものがある：ポリメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン、およびポリプロピルシロキサンおよびその他のもの。

【 0 0 6 1 】

下記のものから誘導される共重合体類もこの課題のために使用可能である：例えば、ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド、ポリメチレンオキサイドーポリエチレンオキサイド、およびポリメチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド；ポリエチレンオキサイドーポリメチレンカーボネート、ポリプロピレンオキサイドーポリエチレンカーボネート、およびポリエチレンオキサイドーポリプロピレンカーボネート；ポリエチレングリコールーポリメチルポリシロキサン、ポリエチレンオキサイドーポリメチルシロキサン、およびポリエチレンオキサイドーポリエチレンジアミノテトラアセテート、等のような、ポリアルキレンオキサイド類およびポリアルキレングリコール類、ポリカーボネート類、ポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテート；ポリアルキレングリコール類およびポリカーボネート類、ポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテート；ポリカーボネート類およびポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテート；ポリアルキルシロキサン類とポリエチレンジアミノテトラアセテート。

【 0 0 6 2 】

例えば、異なる分子量を有する、ポリエチレンオキサイド型式または類似の型式の重合体類及び／又は共重合体類を用いて機能を付与されたポリフォスファゼン重合体類をこの課題のために使用してよい。

【 0 0 6 3 】

更に言えば、前記電解質を調製するために使用してよい重合体類及び／又は共

重合体類は、マグネシウムに結合しまたは配位する基類を用いて機能を付与し、それらと電解質の塩類または錯体類との反応を改善してよい。

【 0 0 6 4 】

前記電解質のイオン伝導率を改善するという課題のために、このものは必要に応じて公知の手順類を踏んで酸性化しまたはアルカリ性化する。その手順類は結果として本明細書中ではより詳細に記述されることはない。

【 0 0 6 5 】

しかしながら前記電解質が酸性化されているとき、前記電解質のために好ましい酸性化剤類は、燐、ポリリン酸塩類、 P_2O_5 、またはオルトリン酸型式の等価物類の基部を有する化合物類である。前記電解質がアルカリ性化されているとき、使用してよい化合物類は窒素ベースの化合物類であり、この場合、硫黄や燐の塩基性誘導体類と同様に、好ましくはアミン類またはアンモニアである。

【 0 0 6 6 】

酸性化により前記電解質の導電性が改善され、また、前記電解質の性能が当該するアプリケーションに不適であるときはいつでもこのプロセスを実行すべきである。このプロセスは安定化した電極類の場合に好ましい。

【 0 0 6 7 】

アルカリ性化も同様に前記電解質の導電性を改善する。これは前記電極類の電気化学的機能を好適なものにするという課題の下に実行される。しかしながらこのプロセスは非安定化電極類が使用されているときに好まれる。

【 0 0 6 8 】

— (図において示されていない) スペース類はイオン透過性を示し、高い誘電特性類を有する、無機または有機材料類から構成されている；必要であればこれらのスペース類に機能を付与し、前記繊維類の表面上に存在することがある極性基類を取り除くこととする。

【 0 0 6 9 】

金属であれ非金属であれ、電流コレクタ類 1 3 には導電特性類が付帯し、電子類を集め、電池要素の極類を電氣的に結合させるために、その抵抗率は $100\text{ ohm} \cdot \text{m}$ を越えない。例えばこの課題のために、アルミニウム、銅、スチール、黄

銅等の、金属類、酸化物類の形式のもの、合金類、およびこれらのものから作られる織物類、または炭素から作られる有機材料類もしくは炭素繊維織物類、または類似材料類を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

本発明に従って一次電池類及び／又は二次電池類を作る方法は少なくとも次のステップ類の一つを想定している：

ーアノードは、種々の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属 Mg と結合されているマグネシウムから成り、前記アノードは、高導電性無機または有機材料類の基質上に、金属マグネシウム自体、またはその他のマグネシウムの基部を有すること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機材料類に特徴を有するアノードの調製、

【 0 0 7 1 】

ーカソードは、酸化状態 2^{+} にあり、高導電性無機または有機材料類の基質を有するマグネシウム種から成ること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機複合体材料類に特徴を有するカソードの調製

【 0 0 7 2 】

ー電解質は、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができるかまたは前記種を溶媒和することができる溶媒類中において、マグネシウムイオン種のいずれかから成ることを特徴とする電解質の調製。

【 0 0 7 3 】

更に前記電解質は必要に応じて前記したスペーサ類を用いて強化してよい。

【 0 0 7 4 】

前記 3 つのコンポーネント (component) は互いに接触配置され、電解質 1 2 の層は前記アノード 1 0 と前記カソード 1 1 の間に設置される。アノード 1 0、電解質 1、およびカソード 1 1 の密接な接触は、室温～約 150℃ の温度においてひとまとめにしたコンポーネント類の上にわずかに圧力をかけることにより達成される。

【 0 0 7 5 】

適正な性能を具備した電池類を得るために、すでに公知になっているリチウム電池類の製造に使用されるテクノロジー類と同様なテクノロジー類を採用してよい。

【 0 0 7 6 】

特に可能なことは：

- ー 単層または複層ボタン電池テクノロジーを使用すること；
- ー 非折り重ね構造ゆえに、複層フィルム類を平行に接合すること（パラレルスタッキング (parallel stacking)）、または複層フィルム類をシリーズで接合すること（バイポーラスタッキング (bipolar stacking)）；
- ー 折り重ね構造ゆえに、フラットロール (flat-roll) デザインテクノロジーまたはゼリロール (jelly-roll) デザインテクノロジー、またはフラットスタック (flat-stack) デザインテクノロジーを使用すること、である。

【 0 0 7 7 】

これらのものにマグネシウムが含まれ、また、それゆえに、特性類という点においてもまた製造手順類という点においても、この分野の当業者にとって、従来型でもなく公知でもないとき、前記個々のコンポーネント類を調製するための手順などは以下に詳細に記述されている。

【 0 0 7 8 】

A - 前記コンポーネント類を調製するための一般的手順類

A. 1 - 前記アノード 10 の調製

本発明の課題を追求して、3種のアノード 10 を使用してよい：すでに述べた特性類を有するマグネシウムベースのアノード、(i) そのもの自体、または (i i) 高導電性有機または無機材料類の基質上にあるもの、または (i i i) マグネシウムをその中に介在させるかその中に包埋するための材料中に介在させるか包埋したもの。

【 0 0 7 9 】

グリニャール級マグネシウムから始まって、前記マグネシウム自体は積層してよく、または適当な粒径の粉体の形態をとってよく、または種々の長さのリボンの形態をとってもよく、そのものは商業ベースで入手可能である。更にその

マグネシウムは焼結したものでよい。

【 0 0 8 0 】

前記したように、前記アノードは、重合体材料類を含めて、高導電性有機または無機材料類の基質上にあるマグネシウムから構成される。この種のアノードは、マグネシウム種を、化学的、熱蒸氣的、電氣的、または電気化学的デポジッション法類により調製してよい。

【 0 0 8 1 】

その他のアノード10は、マグネシウムをその中に介在させるかその中に包埋する材料を用いて作られる。特にこのアノードは、予め完全に均質になるまでマグネシウムで増量された層間材料(intercalation material)を用いて、ベンゼン、トルエン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、またはテトラヒドロフランなどの溶媒中で、ポリエチレンまたは塩化ビニル、またはポリアクリルアミド、またはポリアクリロニトリル、またはその他のものの混合物を懸濁させることにより調製される。このシステムの処理は、前記溶媒中において、前記した材料類が完全にかつ均質に拡散されるまで行われる。次に、層間または包埋材料を基部とする複合フィルムは、前記溶媒をゆっくり蒸発させることにより得られる。

【 0 0 8 2 】

前記した方法類に加えて、前記アノードを得るための、その他の挿入方法類は、選択された層間または包埋材料中へ前記マグネシウムをプラズマスプレイまたはスパッタリングするというような物理的手順類に基づくものとしてよい。

【 0 0 8 3 】

アノードの型式にかかわらず、そのものは引き続いて酸素ガスまたは過酸化水素のような過酸化物、または有機過酸化物類を用いて酸化してよい。更に言えば、そのアノードを次のかつ予想される安定化処理にかけてよい。安定化剤類として、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシジルコニウム、またはマグネシウムジアルコキサイド、またはその他の等価化合物類のような、アルコキサイド類を用いてよい。

【 0 0 8 4 】

前記した追加プロセス類を用いて、安定性、可逆性、および交換電流という、より優れた特性類を呈する、アノードを得ることができる。

【 0 0 8 5 】

A. 2-前記カソード11の調製

前記アノード10用にすでに記述した手順類と同様であり、また、それゆえにここにおいてさらに記述されることがない手順類を採用して、前記カソード11は、前記マグネシウム用基質を提供するかまたは層間もしくは包埋材料の基部を有する複合体を用いて調製してよい。前記層間材料類は前記アノード用に用いることができるものと同様であり、また、限定されるわけではないが、例えば、炭素、グラファイト、チタニウムジスルフィド(TiS_2)、コバルトジオキサイド(CoO_2)、ニッケルジオキサイド(NiO_2)、マンガニーズジオキサイド(MnO_2)、または前記したものの中から選択されるその他の等価物類の基部を伴っていてよい。

【 0 0 8 6 】

前記アノードと同様に、前記カソードもまたその調製にあたっては本来の場所での追加の酸化プロセス類および後続するプロセス類を経てよい。これらのプロセス類はすでに記述されている。しかしながら前記アノードと違って、前記カソードは、前記カソードの調製に先立って、部分酸化された電気化学的活性材料類を用いて調製してよい。

【 0 0 8 7 】

A. 3-前記層間材料の調製

前記層間材料は、前記アノードまたは前記カソードにおいて、本課題のために用いてよい材料類の中から選択され、また、後続する、一般的な手順に従って調製される。前記層間材料はボールミルの中で粉碎され、前記材料の構造的秩序は完全に無秩序になる。結果として、前記材料はマグネシウムカーボネート類またはマグネシウムオキサイド類と十分に接触する。このようにして得られた混合物は、均質化と粒状化に続いて、不活性雰囲気（例えばアルゴン雰囲気）下で、1～3時間の期間、約100℃～400℃の温度まで昇温され、続いて800℃～

1200℃の温度まで昇温され、次に真空条件において1～5日の期間、前記温度範囲に保持される。

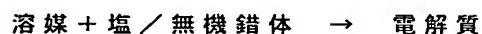
【 0 0 8 8 】

A. 4-前記電解質12の調製

本発明に従った電解質12は、限定されるわけではないが、重合体溶媒類を含めて、マグネシウムイオン種を溶媒和することができ、また良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができる溶媒類を用いて調製してよい。本発明に従った前記電解質は、イオン種として、 $0 \leq y \leq 2$ の条件下に、極めて低い電荷/容積比を有する、一般式 $Mg(R)_x X_{2-y}$ のマグネシウム塩類またはマグネシウム錯体類から構成される。前記ラジカルRは、例えば、 $C_1 \sim C_7$ 鎖類を有するアルキル類から構成される群より選択してよい。一方では、Xはハロゲン化物類、 ClO_4^- 、 $0 \leq x \leq 2$ の条件下に $(CF_3)_3SO_3^-$ 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 、またはδ形塩化物類の中から選択してよい。更に言えば、 $0 \leq y \leq 2$ の条件下に一般式 $Mg(R)_x X_{2-y}$ の化合物類は前記電解質をドーピングするために使用することができ、好ましくは格子エネルギーが500 kcal/molより小さいマグネシウム塩類またはマグネシウムイオン錯体類であってよい。

【 0 0 8 9 】

この調製は以下の反応に従う：



【 0 0 9 0 】

前記反応に従った、前記電解質12の調製モードは、3つの一般手順に従う。第一の手順は、(格子が許すとき)前記液体溶媒中でまたは前記熔融重合体中で前記マグネシウム塩または錯体を直接的に溶解することに関する。第二の手順は、汎用溶媒中で前記重合体溶媒および前記マグネシウム塩または錯体を溶解して、前記溶媒の緩慢な蒸発(溶媒鑄込み(solvent-casting))を通じて前記重合体フィルムを得ることに関する。第三の手順は高い導電率を持つことができ、また高い架橋度を有する重合体電解質類を基部とした重合体電解質類を得ることに関する。これらの環境類において明らかに前記重合体電解質は、始めに前記単量体および前記マグネシウム塩類または錯体類の溶液類を得て、次に前記重合反応を

行って調製しなければならない。

【 0 0 9 1 】

この課題のために使用できる溶媒類はすべてすでに述べたものであり、また、特に、例示すれば、前記イオン性マグネシウム塩類または錯体類に配位したこれを解離させる、酸素、窒素、硫黄、および炭素を含む、極性基類を有するいずれかの液体材料である。それらのものは、エーテル類、アルコール類、ジアルコール類、エステル類、アミン類およびアミド類、チオエーテル類、チオアルコール類、チオエステル類、アルキルカーボネート類およびアルキルチオカーボネート類、または異なる分子量を有する他の重合体類及び／又は共重合体類、ポリアルキレンオキサイド類、ポリアルキレングリコール類、ポリカーボネート類、ポリアルキルシロキサン類、ポリエチレンジアミノテトラアセテート、それらの誘導体類、前記した重合体類または共重合体類を用いて機能を付与された燐およびポリフォスファゼン重合体類である。また、前記誘導体類において鎖中の少なくとも一つの原子は、酸素、窒素、珪素の中から選択される少なくとも一つのヘテロ原子で置換されている。

【 0 0 9 2 】

本発明の課題のために使用してよい前記マグネシウム塩類または錯体類の中で、特に有利なものは $\delta\text{-MgCl}_2$ であり、それは極めて低い格子エネルギー、例えば 0 kcal/mol に近い格子エネルギーを持っているために、前記電解質用カチオン類を発生する種として、前記マグネシウムおよびグリニャールマグネシウムに配位することができる有機溶媒類中において溶解させてよい。

【 0 0 9 3 】

前記したプロセス類の一つに従って得られる電解質は、本課題のために知られている手順類および手段類を用いて酸性化またはアルカリ性化してよい。前記電解質を酸性化するとき、本発明の課題にとって好ましいことは、攪拌下、完全に溶解するまで、適当な量の、 P_2O_5 またはその他の等価物類のような燐ベースの化合物類を添加することである。窒素ベースの化合物類または硫黄および燐の塩基性誘導体類を用いて前記電解質類をアルカリ性化するとき、同様な手順が採られる。

【 0 0 9 4 】

A. 5 - 前記誘電スーサ類の調製

前記誘電スーサ類は、絶縁強度と誘電定数において良好な特性類を有する、イオン透過性絶縁材料類のいずれかから作ってよい。前記材料がその表面上に極性基類を持つとき、化学的不働体化は適当な機能付与の手段により行われ、それにより前記マグネシウムイオン類またはマグネシウムのイオン性錯体類との相互作用を防止することができる。例えば、ガラス繊維の場合、表面に存在するヒドロキシル基類はトリエトキシアルキルシランを用いる反応により不活性化され、それにより前記スーサの表面は高い極性を持つこととなる。

【 0 0 9 5 】

B - 前記化合物類を生産するための一般的な例

本発明は、一般的な観点類においてまたいくつかの実施例類を通して、以下においてさらに明瞭になる。その実施例類は本発明を例示する、無二の課題を有するが、いずれの方法においてもその範囲を限定するものではない。

【 0 0 9 6 】

B. 1 - 焼結により前記アノード10を調製する例

前記アノード10は、金属マグネシウムから出発して調製される。そのマグネシウムは微細に粉碎され、1000MPaの圧力を適用して焼結される。この方法では、約10分間圧力をかけた後で、所望の厚さを有する金属フィルムが得られる。

【 0 0 9 7 】

B. 2 - マグネシウムを用いて熱的に予め層間されたグラファイトの調製

重量比が約3%である、マグネシウムオキシドとグラファイトの混合物は、ボールミルを用いて無秩序にされる。この機械的攪拌は約30分間進行し、二つのコンポーネント類（成分類）を十分に均質化する課題を有する。更に言えば前記ミルの機械作用により前記グラファイトの結晶学的無秩序性が増大する。このようにして得られた材料は次に石英管に導入され、また6回の窒素-真空サイクルにかけられ、いかなる痕跡量の空気も取り除かれる。

【 0 0 9 8 】

結果として前記管は 10^{-6} m b a r の圧力下、拡散ポンプを用いて真空に晒され、 700°C まで昇温され、そこで約14時間保持される。

【0099】

B. 3 - 前記複合体カソード11の調製

実施例B. 2で述べた、層間グラファイトは、10wt%のポリエチレンを溶解状態で保有するキシレン溶液中において懸濁される。このようにして得られた混合物から、ゆっくりとした蒸発により（溶媒鑄込み法）、黒色の、いくらかゴム状のフィルムが得られる。そのフィルムは破碎され小さなフレーク類になり、続いて1400MPaの圧力をかけて焼結カソード11に転換される。

【0100】

B. 4 - 前記電解質用重合体類の調製例

実施例B. 4. 1

商業ベースで入手可能な、分子量が200~1000のポリエチレングリコール類は使用してよい。

【0101】

実施例B. 4. 2

前記重合体の調製のために、ポリカーボネート類、または等価物類のような、商業ベースで入手可能な重合体類は用いることができる。

【0102】

実施例B. 4. 3 - （ポリエチレングリコール-ポリジメチルポリシロキサン共重合体類の合成）

約3gのジメチルジクロロシランの部分標本一つを作り、50mol%のポリエチレングリコール400を用いてトルエン中で反応させる。前記反応は窒素中で約10時間行われる。高い粘性を有する、透明な重合体を得られる。真空条件下（ 10^{-3} b a r）、約 120°C の温度で、前記トルエンとジメチルジクロロシランの残渣を除いた後で、外観上は蜂蜜に似ている、濃い液状重合体を得られる。分析したところ、このように合成された材料はポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンのブロックを有する共重合体である。

【0103】

実施例 B . 4 . 4 - (エチレンジアミノテトラアセテート酸のジアンハイ
ドライド単量体の合成)

約 3 g のエチレンジアミノテトラアセテート酸を作り、少量のピリジンの存在
下にトルエン中で無水酢酸と反応させる。約 2 時間の還流の後で、前記エチレン
ジアミノテトラアセテート酸の無水物の白色沈殿が先ず濾過され、次いでこの沈
殿を全く不活性な窒素雰囲気中でトルエン洗浄する。このようにして得られた白
色固体は引き続いて約 1 日の期間、真空乾燥する。分析したところ、その生成物
(product)は純粋なエチレンジアミノテトラアセテート酸の無水物である。

【 0 1 0 4 】

実施例 B . 4 . 5 - (エチレンジアミノテトラアセテート-ポリエチレン
グリコールのブロック類を有する共重合体の合成)

エチレンジアミノテトラアセテート酸の無水物を作り、分子量が 4 0 0 ~ 8 0
0 であるポリエチレングリコールの 1 : 1 部分標本と反応させる)

【 0 1 0 5 】

B . 5 - δ 形塩化マグネシウムの調製例

全く不活性なアルゴン雰囲気中において、1 g の金属マグネシウムを 2 5 0 m
l フラスコに導入する。前記フラスコはアルゴン乾燥箱において還流滴下口と真
空コック類を具備するように作られる。前記滴下口を用いて前記マグネシウムめ
がけて約 1 0 0 m l の n - クロロブタンを添加する。このようにして混合物を得
て、約 8 時間、アルゴン流の下で、クロロブタンの沸点で反応させる。2 時間の
反応の後で、外観が粉末状である、灰色の固体が得られる。6 時間の真空乾燥の
後で、白色の粉末が得られる。分析したところ、これは δ 形塩化マグネシウムで
ある。

【 0 1 0 6 】

B . 6 - マグネシウムベースの重合体電解質類の調製例

実施例 B . 6 . 1 - (重合体電解質ポリエチレングリコール / (M g C l ,
) , の調製)

前記マグネシウム塩は予め酢酸エチルの中に溶解させる。同一溶媒中でポリエ
チレングリコール溶液が調製される。このようにして得られた 2 つの溶液は共に

混合される。還流下、約1時間加熱した後で、真空 (10^{-3} m b a r) に晒して約100℃まで加熱して前記溶媒を除去する。残留するいかなる痕跡量の溶媒類も引き続く高真空条件 (10^{-3} m b a r) 下で約2日間かけて取り除かれる。

【 0 1 0 7 】

実施例 B . 6 . 2 - (電解 (electrolitic) 重合体ポリエチレングリコール-ポリメチルシロキサン の 合成)

全く無水のエチルアルコール中においてかなりの量の重合体ポリエチレングリコール-ポリメチルシロキサンを溶解させる。別途、同一溶媒中で δ 形塩化マグネシウムの溶液を調製する。次に、得られた2つの溶液類を共に混合する。引き続いてその溶媒は、真空 (10^{-3} m b a r) 下、80℃~100℃の温度で除去する。

【 0 1 0 8 】

実施例 B . 6 . 3 - (マグネシウム塩を用いて前記ポリエチレンジアミノテトラアセテート-ポリエーシリアル (polyetheréal) 共重合体をドーピングすることにより得られる、電解重合体の合成)

前記合成されたポリエチレンジアミノテトラアセテート-ポリエーシリアル共重合体は、前記共重合体の溶解温度でマグネシウム塩類を用いてただちにドーピングされる。

【 0 1 0 9 】

実施例 B . 6 . 4 - (溶媒類を伴わずに、ポリエチレングリコール類またはポリエチレンオキサイド類の基部と δ 形塩化マグネシウムを用いて、重合体電解質類を直接合成する)

各種分子量 (200 ~ 200,000) のポリエーテル重合体類は δ -MgCl₂を用いて直接処理される。このようにして得られた不均一システムは、加熱と連続攪拌により前記重合体中において前記塩を完全に溶解させるために均質化される。

実施例 B . 6 . 5 . - (P₂O₅を用いる酸性条件下に、溶媒類を伴わずに、ポリエチレングリコール類またはポリエチレンオキサイド類の基部と δ 形塩化マグネシウムを用いて、重合体電解質類を直接合成する)

前記実施例 B . 6 . 4 に従って得られた重合体電解質は 8 w t % P_2O_5 で処理される。攪拌と P_2O_5 の完全溶解により重合体電解質を得るために要求される時間は約 4 時間である。 P_2O_5 の添加により前記重合体の粘度が増加する。

【 0 1 1 0 】

B . 7 ー ガラス繊維で強化した重合体電解質 1 2 の調製例

熔融状態にある、前記液状重合体電解質または固体状重合体電解質はガラス繊維織物に含浸させるために使用される。この方法では、重合体電解質の薄膜層はガラス繊維で強化された状態で得られる。

【 0 1 1 1 】

C ー 生産される見本類の例

見本類に関して実施される実際の試験類から、設定された目的および課題類の達成が明らかになった。

【 0 1 1 2 】

特に、第一の事例（多孔質紙フィルタで補強した重合体電解質を具備する単一要素ボタン電池）では、焼結金属マグネシウムで作られ直径が 8 m m であるアノードデスク（アノード 1 0）は、2つの化合物類の事前加熱後に、同一直径を有する紙デスクで補強された重合体電解質 P E G 4 0 0 のフィルムと連結された。前記重合体電解質フィルムの上には、前記例類に従って調製されるものであるが、後になって乾燥される液体懸濁状のグラファイトを具備する、金属酸化物類から構成される層間材料の基部を有する複合体カソードフィルム（カソード 1 1）が積層された。このようにして得られた要素(element)は2つの電流コレクタ類 1 3 から構成されるシステム上に収容された。組み立て後すぐにこの見本は約 0 . 8 V の電圧を示した。約 5 ～ 6 時間内に、その電池見本の電圧は増加し、ついには約 1 . 8 V に達した。5 ～ 1 5 0 μ A の定電流で数回再充電を行った後、その見本は 2 ～ 3 V の限界減圧を呈した。放電の後、その電圧は 1 . 8 V に回復した。

【 0 1 1 3 】

第二の事例（ガラス繊維で補強された重合体電解質を具備する単一要素ボタン電池）では、前記アノード 1 0 とカソード 1 1 は第一の見本と同じ手順に従って

調製された。この事例では、前記重合体電解質12を補強するものとして、0.02mmの太さを有するガラス繊維が使用された。この見本の特性類は第一の見本の特性類と同様であったが、その可逆性はかなり優れていた。

【0114】

第三の事例 (P_2O_5 で酸性化され、ガラス繊維で補強された重合体電解質を具備する単一要素ボタン電池) では、前記アノード10とカソード11は第一の見本と同じ手順類に従って調製された。 P_2O_5 による重合体電解質の酸性化により得られる電圧は約2.2Vになった。そのものは優れた可逆性、高い比エネルギー密度、およびかなりの電荷容量を有していた。

【0115】

前記した例類から明らかなように、本発明の課題を構成する電池類の生産のためにマグネシウムを用いて利点類が得られることがある。更にはリチウムと比べて、マグネシウムは極めて軽い要素であり、良好な反応性と酸化物還元電圧に加えて、より良好な実用性という特性類を呈する。マグネシウムが2つの電子類を交換する能力により効率100%が実現することがある。また容積が同一のとき、リチウムと比べて、マグネシウムは充電で80%を越えおよびエネルギーで45%を越えることがある。

【0116】

前記コンポーネント材料類がまったく汚染されていないく、また、マグネシウムが医療用途と臨床用途で示されるように安全な要素であることを考慮すれば、ここで記述したテクノロジーに従って開発されたシステム類により、実際に、生産コスト類の削減という利点と環境への影響が全くないことだけでなく、達成される技術性能は優れたものになる。

【0117】

このように案出された本発明は数多くの修正類と変化類に耐え、また、本発明の革新的アイデアの範囲から逸脱することなく、本発明の課題を構成する一次(充電不可の)電池類および二次(充電可能な)電池類に通じるこの分野の当業者は、技術水準の自然の進化から派生するのと同様に、このセクターの通常の技術ノウハウと経験から派生する、全ての修正類と改善類を生み出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

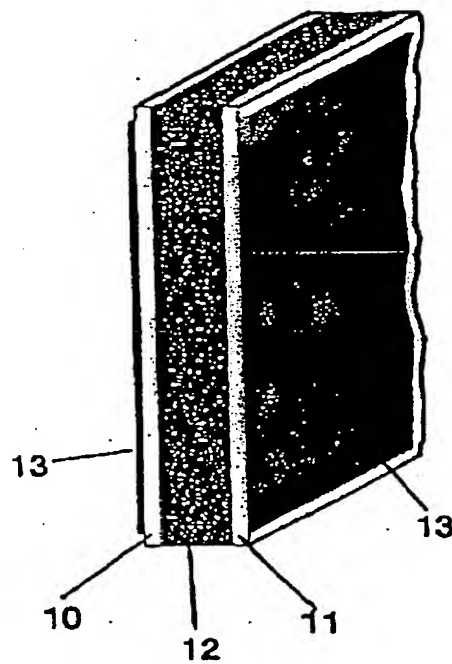
図1は本発明に従って作られた、一つの電池の概要断面図である。

ー 10は前記特徴類を具備し、前記のとおり、詳細に示すように作られるアノードを示す。

ー 11は前記特徴類を具備し、前記のとおり、詳細に示すように作られるカソードを示す。

ー 12は前記特徴類を具備し、前記のとおり、詳細に示すように作られる電解質を示す。

【図1】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年2月28日(2001.2.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、アノード-カソード間に配置された少なくとも一種の電解質、電流コレクタ類から成る型式の一次(再充電不可の)電池および二次(再充電可能な)電池であって、少なくとも

— 前記アノードは、各種の酸化状態 Mg^{n+} ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属マグネシウムと組み合わせたマグネシウムを含むこと、

— 前記電解質は、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができ、またマグネシウムイオン種を溶媒和することができる溶媒中において、前記イオン種を含むこと

を特徴とする前記電池。

【請求項2】 前記カソードにもマグネシウムが含まれる、請求項1に記載の電池。

【請求項3】 前記アノードは酸素ガス、過酸化水素、または有機過酸化物類の中から選択される酸化剤類を用いて酸化される、請求項1に記載の電池。

【請求項4】 前記金属マグネシウムは積層されるかまたは焼結されている、請求項1または3に記載の電池。

【請求項5】 前記マグネシウムは、高導電性有機または無機材料の基質上にある、請求項1または3に記載の電池。

【請求項6】 前記高導電性無機基質材料は、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される、請求項5に記載の電池。

【請求項7】 前記高導電性無機または有機基質材料は、炭素繊維および炭

素繊維織物、グラファイトまたはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される、請求項5に記載の電池。

【請求項8】 前記マグネシウムは、高導電性有機または無機材料類中に介在するか包埋されており、前記材料類はそれ自身のマトリックスの中に還元次元類のマグネシウム結晶類またはマグネシウム単結晶類を介在させるか包埋している、請求項1または3に記載の電池。

【請求項9】 前記層間または包埋無機材料類は、非金属化合物類と同様に、遷移金属類、アルカリ金属類、およびアルカリ土類金属類の酸化物類、硫化物類、リン酸塩類またはリン化合物類から成る群より選択される、請求項8に記載の電池。

【請求項10】 前記層間または包埋有機材料類は、高度の結晶構造もしくは不規則な構造を有する炭素の基部または炭素ベースの重合体類を具備する、請求項8に記載の電池。

【請求項11】 前記アノードは、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシラン類、トリアルコキシアリミニウム、テトラアルコキシジルコニウムまたはマグネシウムジアルコキサイドから成る群より選択される、アルコキサイド類を用いる処理により安定化する、請求項1～10のいずれかに記載の電池。

【請求項12】 前記電解質は、マグネシウムイオン種として、一般式 $Mg(R)_2X_x$ 、 $(0 \leq x \leq 2)$ のマグネシウム塩類または錯体類から成り、その式においてRはC₁～C₇鎖を有するアルキル類から成る群より選択され、またXはハロゲン化物類、C₁O₄⁻、(CF₃)₃SO₃⁻、 $(0 \leq x \leq 2)$ 、SCN⁻、PO₄³⁻または500 kcal/molより低い格子エネルギーを有するδ形塩化物類から成る群より選択される、請求項1に記載の電池。

【請求項13】 前記電解質は、溶媒として、極性基類または酸素、窒素、珪素、および燐からなる群より選択されるヘテロ原子類を有し、前記マグネシウム塩類もしくは錯体類に配位するか解離させる、いずれかの液状または重合体溶媒材料から成る、請求項1に記載の電池。

【請求項14】 前記電解質は、マグネシウムイオン種としてのδ-MgC₁、および重合体溶媒としてのポリアルキレングリコール類またはポリアルキレ

ンオキサイド類から成る、請求項1に記載の電池。

【請求項15】 前記電解質は酸性化されている、請求項12～14のいずれかに記載の電池。

【請求項16】 前記電解質は、燐、ポリリン酸塩類、 P_2O_5 、またはオルトリン酸の基部を有する化合物類を用いて酸性化されている、請求項15に記載の電池。

【請求項17】 前記電解質はアルカリ性化されている、請求項12～14のいずれかに記載の電池。

【請求項18】 前記電解質は、アミン類およびアンモニアのような窒素の基部を有する化合物類、または硫黄もしくは燐の塩基性誘導体類を用いてアルカリ性化されている、請求項17に記載の電池。

【請求項19】 前記カソードは、高導電性有機または無機材料類の基質上のマグネシウムから成る、請求項1または2に記載の電池。

【請求項20】 前記高導電性有機または無機基質材料類は、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される、請求項18に記載の電池。

【請求項21】 前記高導電性無機または有機基質材料類は、炭素繊維および炭素繊維織物類、グラファイトまたはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される、請求項18に記載の電池。

【請求項22】 前記カソードは、マグネシウムを介在させるかまたは包埋する有機または無機材料類中のマグネシウムから成る、請求項1または2に記載の電池。

【請求項23】 前記層間または包埋無機材料類は、非金属化合物類と同様に、遷移金属類、アルカリ金属類、およびアルカリ土類金属類の酸化物類、硫化物類、リン酸塩類またはリン化物類から成る群より選択される、請求項22に記載の電池。

【請求項24】 前記層間または包埋無機または有機材料類は、高度の結晶構造または不規則な構造を有する炭素の基部または炭素ベースの重合体類を具備する、請求項1または2に記載の電池。

【請求項25】 前記カソードは、酸素ガス、過酸化水素、または有機過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて酸化される、請求項19～24のいずれかに記載の電池。

【請求項26】 前記カソードは、酸素ガス、過酸化水素、または有機過酸化物から成る群より選択される酸化剤類を用いて部分酸化された電気化学的活性材料類を用いて調製される、請求項19～24のいずれかに記載の電池。

【請求項27】 -アノードは、種々の酸化状態 $M \cdot g^{n+}$ ($0 \leq n \leq 2$) にあるマグネシウム、必要に応じて金属 Mg と結合されているマグネシウムから成り、前記アノードは、高導電性無機または有機材料類の基質上に、金属マグネシウム、またはその他のマグネシウムの基部を有すること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機材料類に特徴を有するアノードの調製、

-電解質は、良好なイオン伝導率を有する電解質類を生産することができるかまたは前記種を溶媒和することができる溶媒類中において、マグネシウムイオン種のいずれかから成ることを特徴とする電解質の調製および必要に応じて

-カソードは、高導電性無機または有機材料類の基質を有するマグネシウム種から成ること、または前記マグネシウムを介在させるかまたは包埋させるための無機または有機材料類に特徴を有するカソードの調製

のステップが想定されることを特徴とする、請求項1に記載の電池の製造方法。

【請求項28】 前記アノードは積層または焼結金属マグネシウムから調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項29】 基質上にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、金属類、酸化物類、合金類またはそれらの織物類から成る群より選択される無機材料類上において、前記マグネシウムの化学的もしくは熱的ペーパデポジション、または電気的デポジション、または電気化学的デポジションにより調製される、請求項27または28に記載の電池の製造方法。

【請求項30】 基質上にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、炭素繊維、炭素繊維織物類、グラファイト、またはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択された、無機または有機材料類上において、前記マグネシウ

ムの化学的もしくは熱的バードポジッション、または電気的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項31】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、(i)構造秩序が完全に無秩序になるまですりつぶされた層間または包埋材料と、1～3時間の期間、100～400℃の温度まで昇温された、マグネシウムカーボネート類または酸化物類との混合物を均質化およびペレット化すること、(ii)次に、不活性雰囲気中で800～1200℃の温度まで加熱すること、(iii)および最後に真空条件下にこの温度を1～5日の期間保持すること、により調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項32】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、またはテトラヒドロフランのような、溶媒の溶媒誘込みにより調製され、前記溶媒は、均質な状態で、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルアミドまたはポリアクリロニトリル、または類似の重合体類から成る群より選択される重合体類と、選択され、予め完全に均質な状態になるまでマグネシウムで増量された層間または包埋材料との混合物を含有する、請求項27に従った電池の製造方法。

【請求項33】 マグネシウムをその中に介在させるかその中に包埋するための層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記アノードは、前記選択された層間または包埋材料中へ前記マグネシウムをプラズマスプレイするかまたはスパッタリングすることにより調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項34】 前記アノードは、酸素ガス、過酸化水素、または有機過酸化物質類から成る群より選択される、酸化剤類を用いて酸化される、請求項28～33のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項35】 前記アノードは、テトラアルコキシチタニウム、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシジルコニウムまたはマグネシウムジアルコキサイドから成る群より選択されるアルコキサイ

ド類を用いる処理により安定化する、請求項28～34のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項36】 前記電解質は、液状溶媒または熔融重合体中において、前記マグネシウム塩または錯体をじかに溶解させて調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項37】 前記電解質は、前記重合体および前記マグネシウム塩または錯体の共通溶媒の溶媒鑄込みにより調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項38】 前記電解質は、少なくとも1種の単量体中において前記マグネシウム塩を溶解させ、続いて重合させることにより調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項39】 基質上にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、金属類、酸化物類、合金類、またはそれらの織物類から成る群より選択される無機材料類上において、前記マグネシウムを化学的もしくは熱的ペーバデポジッション、または電気的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより処理して調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項40】 基質上にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、炭素繊維、炭素繊維織物類、グラファイト、またはグラファイトベースの複合体類から成る群より選択される無機材料類上において、前記マグネシウムを化学的もしくは熱的ペーバデポジッション、または電気的デポジッション、または電気化学的デポジッションにより処理して調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項41】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、(i) 構造秩序が完全に無秩序になるまですりつぶされた層間または包埋材料と、1～3時間の期間、100～400℃の温度まで昇温されたマグネシウムカーボネート類または酸化物類との混合物を均質化およびペレット化すること、(ii) 次に、不活性雰囲気中で800～1200℃の温度まで加熱すること、(iii) および最後に真空条件下にこの温度を1～5日の期間保持すること、により調製される、請求項27に従った電池の製造方法。

【請求項42】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有する前記カソードは、ベンゼン、トルエン、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、またはテトラヒドロフランのような、溶媒の溶媒鑄込みにより調製され、前記溶媒は、均質な状態で、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルアミドまたはポリアクリロニトリル、または類似の重合体類から成る群より選択される重合体類と、予め完全に均質な状態になるまでマグネシウムで増量された層間または包埋材料との混合物を含有する、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項43】 層間または包埋材料中にマグネシウムの基部を有するカソードは、前記選択された層間または包埋材料中に前記マグネシウムをプラスマスブレイするかまたはスパッタリングすることにより調製される、請求項27に記載の電池の製造方法。

【請求項44】 前記カソードの前記マグネシウムは、酸素ガス、過酸化水素または過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて酸化される、請求項39～43のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項45】 前記カソードは、酸素ガス、過酸化水素、または過酸化物類から成る群より選択される酸化剤類を用いて予め部分酸化された、電気化学的活性材料類を用いて調製される、請求項39～43のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項46】 少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、少なくとも1種の電解質、電流コレクタ類、および必要に応じて誘電スペーサ類は互いに接触配置され、室温～約150℃の温度で、アノードとカソード間に前記電解質が配置される、前記した請求項類のいずれかに記載の電池の製造方法。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年9月6日(2001.9.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、アノードとカソードの間に設けられた少なくとも1種の電解質および電気結合コレクタ類から成る型式の、前記一次電池および二次電池を製造するための方法は、本発明の別の課題を構成している。前記電池類の特徴は、少なくとも前記アノードと前記電解質に、マグネシウムが含まれ、および必要に応じて前記カソードにマグネシウムが含まれることさえある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】削除

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

前記電解質または前記カソードにマグネシウムが含まれないとき、それは従来型のカソードであり、それゆえに公知であり、その結果としてここではさらに記述することはない。

【手続補正4】

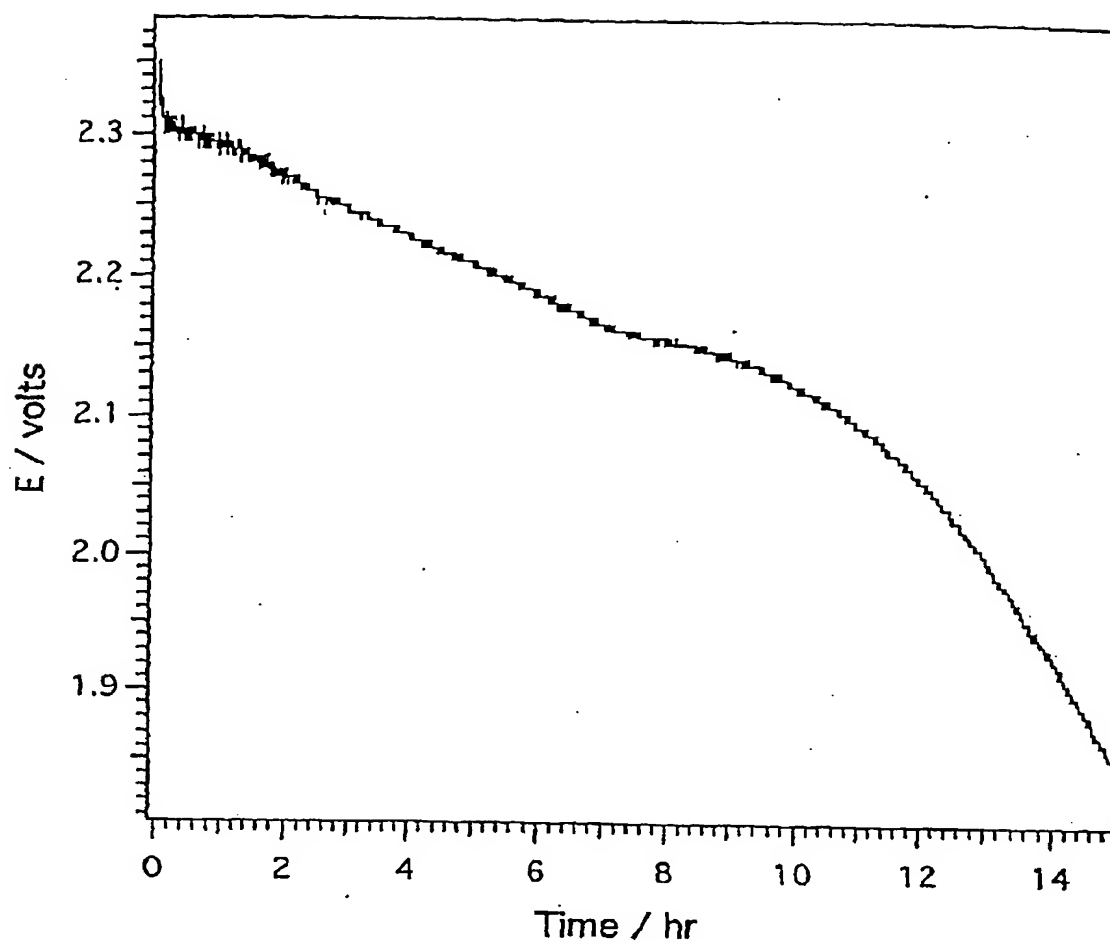
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M10/40 H01N4/02		International Application No. PCT/EP 00/07221
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NOTO V D ET AL: "A novel electrolytic complex based on delta-MgCl ₂ and poly(ethylene glycol) 400" ELECTROCHIMICA ACTA, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, vol. 43, no. 10-11, 30 April 1998 (1998-04-30), pages 1225-1237, XP004134179 ISSN: 0013-4686 page 1225, column 1, line 1 -page 1226, column 1, paragraph 2 page 1235, column 2, paragraph 1 -page 1237, column 1, paragraph 1 --- -/--	1, 27-29, 35, 62
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 November 2000		Date of mailing of the international search report 12/12/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer De Vos, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 00/07221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GREGORY T D ET AL: "NONAQUEOUS ELECTROCHEMISTRY OF MAGNESIUM. APPLICATIONS TO ENERGY STORAGE" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, US, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, vol. 137, no. 3, 1 March 1990 (1990-03-01), pages 775-780, XP000237613 ISSN: 0013-4651 page 776, column 2, paragraph 3 -page 780, column 2, line 2	1-3, 17, 21, 22, 27-29, 63
X	LIEBENOW C: "A novel type of magnesium ion conducting polymer electrolyte" ELECTROCHIMICA ACTA, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, vol. 43, no. 10-11, 1998, pages 1253-1256, XP004120633 ISSN: 0013-4686 the whole document	1, 3-5, 27-29, 35, 37, 63
X	US 4 894 302 A (HOFFMAN RONALD J ET AL) 16 January 1990 (1990-01-16) column 4, line 18 -column 8, line 44; claims 1-11	1-6, 17, 21, 22, 27, 28, 30, 56, 57, 59, 64, 65
X	EP 0 602 782 A (SANYO ELECTRIC CO) 22 June 1994 (1994-06-22) page 2, line 24 -page 4, line 38 claims 1-5	1-4, 11, 13, 17, 21, 22, 27, 30-34, 56, 57, 59, 60, 64
X	ANDREW PATRICK: "novel solid state polymeric batteries" SOLID STATE IONICS, vol. 18, 1986, pages 1063-1067, XP002153766 page 1063, column 2, line 1 -page 1067, column 2, line 7	1-6, 17, 21, 27, 35
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1st Application No
PCT/EP 00/07221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ACOSTA J L ET AL: "Synthesis and characterization of polymeric electrolytes for solid state magnesium batteries" ELECTROCHIMICA ACTA,GB,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, vol. 43, no. 7, 1998, pages 791-797, XP004100851 ISSN: 0013-4686 page 791, column 2, paragraph 2 -page 793, column 2, paragraph 4 ---	1-3,17, 21-24, 27-29, 35-37
X	NOVAK P ET AL: "MAGNESIUM INSERTION BATTERIES - AN ALTERNATIVE TO LITHIUM?" JOURNAL OF POWER SOURCES,CH,ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 54, no. 2, 1 April 1995 (1995-04-01), pages 479-482, XP000542267 ISSN: 0378-7753 the whole document ---	1-5,17, 21,22, 27,30, 34,64
X	SANCHEZ L ET AL: "ELECTROCHEMICAL INSERTION OF MAGNESIUM IN A MIXED MANGANESE-COBALT OXIDE" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY,GB,THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, vol. 7, no. 3, 1 March 1997 (1997-03-01), pages 471-473, XP000693117 ISSN: 0959-9428 the whole document ---	1-5,17, 21,22, 27-31,64
X	WO 92 16028 A (HYDRO QUEBEC ;CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)) 17 September 1992 (1992-09-17) ---	1-4,17, 21,27, 35-51, 56,57,84
Y	page 3, line 36 -page 6, line 10 page 10; example 11 page 12, line 16 -page 13, line 12; claims 1-3,12-19 ---	64-67
X	GB 2 157 066 A (DURACELL INT) 16 October 1985 (1985-10-16) ---	1,3-9, 27,35,84
Y	page 1, line 22 -page 3, line 29 ---	64-67
X	Y.MAEDA: "metal ion intercalation on graphite cathode in MgCl ₂ -DMSO and MnCl ₂ -DMSO solutions" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 33, no. 11, pages 1493-1497, XP002154023 the whole document --- -/--	1,17,21, 23,27-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/07221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NOVAK P ET AL: "ELECTROCHEMICAL INSERTION OF MAGNESIUM IN METAL OXIDES AND SULFIDES FROM APROTIC ELECTROLYTES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, US, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, vol. 140, no. 1, 1993, pages 140-144, XP000548047 ISSN: 0013-4651 page 140, column 1, paragraph 3 -page 142, column 2, paragraph 1 page 143, column 2, paragraph 2 -page 144, column 1, paragraph 1	1-5,17, 21,22, 27-34
X	US 5 449 575 A (MOULTON RUSSELL D) 12 September 1995 (1995-09-12) cited in the application column 2, line 4 -column 4, line 9; claims 1-11	1,3-6, 27,56-58
X	US 4 960 655 A (HOPE HENRY F ET AL) 2 October 1990 (1990-10-02) column 3, line 14 -column 4, line 68; claims 1,3,5-21	1,4,8,10
X	US 4 650 731 A (HOFFMAN RONALD J) 17 March 1987 (1987-03-17) column 1, line 50 -column 3, line 14; claims 11-15	1-5,17, 21,27-34
X	IKEDA S ET AL: "Multivalent cation conductive solid polymer electrolytes using photo-cross-linked polymers - II. Magnesium and zinc trifluoromethanesulfonate systems" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, vol. 121, no. 1-4, June 1999 (1999-06), pages 329-333, XP004166494 ISSN: 0167-2738 page 330, column 1, paragraph 2 -page 333, column 2, paragraph 1	1,3, 27-31, 35,59,60
P,X	PETR NOVAK: "magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 45, 1999, XP002153767 page 352, column 1, line 1 -page 364, column 2, paragraph 1	1-5,17, 21,22, 27-29,64

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 00 07221

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-84 in part

Present claims 1-84 relate to an extremely large number of possible primary and secondary batteries only characterized by the presence of magnesium in at least the anode (optionally also in the cathode and/or the electrolyte). Support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the batteries claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible.

Furthermore, in view of the large number of claims presently on file, their wording as well as their complex structure of interdependence, which render it difficult, if not impossible, to determine the matter for which protection is sought, the present application fails to comply with the clarity and conciseness requirements of Article 6 PCT (see also Rule 6.1(a) PCT) to such an extent that a meaningful complete search is impossible.

Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear, concise, supported and disclosed, namely for batteries containing magnesium not only in the anode but also in the electrolyte in the form of delta magnesium chloride or Grignard magnesium. This combination is considered to fall within the general definition defined by the features of claims 1,3,4,5,27,29 (where $y > 0$) and of independent claims 62,63 and, more specifically, is disclosed and supported by examples B.5 and B.6.1 to B.6.5 of the description on pages 17,18.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07221

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4894302 A	16-01-1990	NONE	
EP 0602782 A	22-06-1994	JP 6163080 A DE 69310689 D DE 69310689 T US 5601949 A US 5670275 A	10-06-1994 19-06-1997 18-12-1997 11-02-1997 23-09-1997
WO 9216028 A	17-09-1992	FR 2673769 A AT 128792 T CA 2082520 A DE 69205248 D DE 69205248 T EP 0531492 A US 5350646 A	11-09-1992 15-10-1995 08-09-1992 09-11-1995 09-05-1996 17-03-1993 27-09-1994
GB 2157066 A	16-10-1985	NONE	
US 5449575 A	12-09-1995	NONE	
US 4960655 A	02-10-1990	NONE	
US 4650731 A	17-03-1987	NONE	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)	
H 0 1 M	4/64	H 0 1 M	4/64	A
	6/18		6/18	E
	10/40		10/40	B

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム (参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE06 EE09
HH10

5H024 AA02 AA07 AA12 BB01 BB11
BB14 BB18 DD15 EE03 FF14
FF18 FF20 FF22 FF31 HH10
HH11 HH15

5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK05 AL11
AM02 AM07 AM12 BJ12 CJ02
CJ03 CJ05 CJ14 DJ07 EJ04
HJ12 HJ14 HJ20

5H050 AA02 AA15 BA15 CA02 CA07
CA11 CB12 DA04 EA08 FA04
FA18 GA02 GA03 GA07 GA15
HA12 HA14 HA17 HA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.